

b)
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-217585
 (43)Date of publication of application : 31.07.2003

(51)Int.CI. H01M 4/58
 C01B 31/04
 H01M 4/02
 H01M 10/40

(21)Application number : 2002-015145 (71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD
 (22)Date of filing : 24.01.2002 (72)Inventor : MABUCHI AKIHIRO
 FUJIMOTO HIROYUKI
 MORITA TERUYUKI

(54) GRAPHITE SYSTEM NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, NEGATIVE ELECTRODE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material for a lithium secondary battery that has superior rate characteristics and a negative electrode using this negative electrode material, and a lithium secondary battery.

SOLUTION: These are a graphite system negative electrode material used for a lithium secondary battery and satisfies the following (a) to (e), and a negative electrode and a secondary battery: (a) the spacing d_{002} of the (002) face measured by the X-ray diffraction method is 0.34 nm or less, (b) the crystallite size La in the a -axial direction is 100 nm or more, (c) the true density ρ measured by helium is 2.24 g/ml-2.26 g/ml, (d) the immersion liquid specific gravity D measured by n-butanol is 2.15-2.24, and (e) the aspect ratio (ratio of the short diameter to the long diameter of the particle) is 1-3.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-217585

(P2003-217585A)

(43)公開日 平成15年7月31日 (2003.7.31)

(51)Int.Cl.
H 01 M 4/58
C 01 B 31/04
H 01 M 4/02
10/40

識別記号

1 0 1

F I
H 01 M 4/58
C 01 B 31/04
H 01 M 4/02
10/40

テ-マ-ト (参考)
4 G 0 4 6
1 0 1 B 5 H 0 2 9
D 5 H 0 5 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-15145 (P2002-15145)

(22)出願日 平成14年1月24日 (2002.1.24)

(71)出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72)発明者 馬淵 昭弘

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 藤本 宏之

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用黒鉛系負極材、負極およびリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 レート特性に優れたりチウム二次電池負極用材料、この負極材料を用いた負極およびリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池に用いる黒鉛系負極材であって、下記の(a)～(e)を満たすことを特徴とするリチウム二次電池用黒鉛系負極材、負極および二次電池：

(a) X線回折法により測定した(002)面の面間隔： d_{002} が0.34nm以下、(b) a軸方向の結晶子サイズ：Laが100nm以上、(c) ヘリウムにより測定した真密度： ρ が2.24g/m³～2.26g/m³、(d) n-ブタノールにより測定した浸液比重：Dが2.15～2.24、および(e) アスペクト比（粒子の短径に対する長径の比）が1～3。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム二次電池に用いる黒鉛系負極材であって、下記の(a)～(e)を満たすことを特徴とするリチウム二次電池用黒鉛系負極材：

(a) X線回折法により測定した(002)面の面間隔： d_{002} が0.34nm以下、(b) a軸方向の結晶子サイズ：Laが100nm以上、(c) ヘリウムにより測定した真密度： ρ が2.24g/ml～2.26g/ml、(d) n-ブタノールにより測定した浸液比重： D が2.15～2.24、および(e) アスペクト比(粒子の短径に対する長径の比)が1～3。

【請求項2】請求項1に記載の負極材、負極集電体およびバインダーを含むリチウム二次電池用負極。

【請求項3】電解液、セバレーター、正極およびリチウムを吸収/放出する負極を備えたりチウム二次電池において、負極として請求項2に記載の負極を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】リチウム二次電池用黒鉛系負極材の製造方法であって、(イ)ピッチおよび黒鉛を含む出発原料、或いはピッチ、黒鉛およびコークスを含む出発原料を酸化処理し、炭化処理し、黒鉛化処理することにより黒鉛系材料を得る工程、および(ロ)得られた黒鉛系材料において、(a) X線回折法により測定した(002)面の面間隔： d_{002} が0.34nm以下、(b) a軸方向の結晶子サイズ：Laが100nm以上、(c) ヘリウムにより測定した真密度： ρ が2.24g/ml～2.26g/ml、(d) n-ブタノールにより測定した浸液比重： D が2.15～2.24、および(e) アスペクト比(粒子の短径に対する長径の比)が1～3である黒鉛系材料を選出する工程を有することを特徴とする製造方法。

【請求項5】リチウム二次電池用黒鉛系負極材を選出する方法であって、(a) X線回折法により測定した(002)面の面間隔： d_{002} が0.34nm以下、(b) a軸方向の結晶子サイズ：Laが100nm以上、(c) ヘリウムにより測定した真密度： ρ が2.24g/ml～2.26g/ml、(d) n-ブタノールにより測定した浸液比重： D が2.15～2.24、および(e) アスペクト比(粒子の短径に対する長径の比)が1～3である黒鉛系炭素材料をリチウム二次電池用黒鉛系負極材として選出することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用黒鉛系負極材、前記負極材を用いた負極、リチウム二次電池、前記負極材の製造方法および前記負極材を選出する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、薄型化、軽量化が進む中で、電子機器の電源用電池、電子機器のバッカアップ用電池などとして、高エネルギー密度で充電でき、高効率で放電できるリチウム二次電池が注目を集めている。また、リチウムは、環境に与える影響が少なく安全性が高いことから、リチウム二次電池は、電気自動車の

動力源として、さらに分散型の電力貯蔵用電池としての開発も行われている。

【0003】従来の典型的なリチウム二次電池は、負極活性物質として炭素材を用いる。炭素材は、リチウムをイオン状態で吸収および放出することにより充放電を繰り返す。例えば、黒鉛を炭素質材料として用いると、充電時の組成はLiC₆となり、この理論充放電容量は372Ah/kgである。一方、非晶部の割合の多い難黒鉛化性炭素材料を用いる場合には、充放電容量を400Ah/kg以上とすることができる。

【0004】今日、種々の携帯用電子機器が使用され、その消費電流も大きくなっている。そのため、負極材として高い放電レートでも容量低下が少ない、すなわちレート特性に優れた材料が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題点を鑑み成されたものであって、主として、レート特性に優れたリチウム二次電池負極用材料、この負極材料を用いた負極およびリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究の結果、特定の条件を満たす黒鉛系負極材が、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、下記の負極材、負極およびリチウム二次電池に係るものである。

1. リチウム二次電池に用いる黒鉛系負極材であって、下記の(a)～(e)を満たすことを特徴とするリチウム二次電池用黒鉛系負極材：

(a) X線回折法により測定した(002)面の面間隔： d_{002} が0.34nm以下、(b) a軸方向の結晶子サイズ：Laが100nm以上、(c) ヘリウムにより測定した真密度： ρ が2.24g/ml～2.26g/ml、(d) n-ブタノールにより測定した浸液比重： D が2.15～2.24、および(e) アスペクト比(粒子の短径に対する長径の比)が1～3。

2. 上記1に記載の負極材、負極集電体およびバインダーを含むリチウム二次電池用負極。

3. 電解液、セバレーター、正極およびリチウムを吸収/放出する負極を備えたりチウム二次電池において、負極として上記2に記載の負極を用いることを特徴とするリチウム二次電池。

4. リチウム二次電池用黒鉛系負極材の製造方法であって、(イ)ピッチおよび黒鉛を含む出発原料、或いはピッチ、黒鉛およびコークスを含む出発原料を酸化処理し、炭化処理し、黒鉛化処理することにより黒鉛系材料を得る工程、および(ロ)得られた黒鉛系材料において、(a) X線回折法により測定した(002)面の面間隔： d_{002} が0.34nm以下、(b) a軸方向の結晶子サイズ：Laが100nm以上、(c) ヘリウムにより測定した真密度： ρ が2.24g/ml～2.26g/ml、(d) n-ブタノールにより測定した浸液比重： D が2.15～2.24、および(e) アスペクト比(粒子の短径に対する長径の比)が1～3。

重:Dが2.15~2.24、および(e)アスペクト比(粒子の短径に対する長径の比)が1~3である黒鉛系材料を選出する工程を有することを特徴とする製造方法。

5. リチウム二次電池用黒鉛系負極材を選出する方法であって、(a) X線回折法により測定した(002)面の面間隔:d₀₀₂が0.34nm以下、(b) a軸方向の結晶子サイズ:Laが100nm以上、(c) ヘリウムにより測定した真密度: ρ が2.24g/ml~2.26g/ml、(d) n-ブタノールにより測定した浸液比重:Dが2.15~2.24、および(e)アスペクト比(粒子の短径に対する長径の比)が1~3である黒鉛系炭素材料をリチウム二次電池用黒鉛系負極材として選出することを特徴とする方法。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明は、下記の(a)~(e)を満たすことを特徴とするリチウム二次電池用の黒鉛系負極材に係る。

(a) X線回折法により測定した(002)面の面間隔:d₀₀₂が0.34nm以下、(b) a軸方向の結晶子サイズ:Laが100nm以上、(c) ヘリウムにより測定した真密度: ρ が2.24g/ml~2.26g/ml、(d) n-ブタノールにより測定した浸液比重:Dが2.15~2.24、および(e)アスペクト比(粒子の短径に対する長径の比)が1~3。

【0009】まず、本発明の負極材は、X線回折法により測定した(002)面の面間隔:d₀₀₂が、通常0.34nm以下程度であり、好ましくは0.3354~0.338nm程度である。d₀₀₂が大きすぎる場合には、黒鉛構造からはずれてくれるため、放電容量または初期充放電効率が低下するおそれがある。

【0010】本発明の負極材は、a軸方向の結晶子サイズ:Laが、通常100nm以上程度であり、好ましくは150nm以上程度である。Laの値の上限は、特に制限されないが、通常3000nm以下程度である。リチウムイオンは黒鉛層間および黒鉛層同士の境界部を経由して移動する。黒鉛層の中は、リチウムイオンの移動速度が比較的速やかであるが、黒鉛層同士の境界部ではリチウムイオンの挿入時に黒鉛層間を押し広げなければならず移動速度が比較的遅くなる。そのため、a軸方向の結晶子サイズが小さすぎる場合には、リチウムイオンの移動速度が遅くなり、レート特性が低くなる。

【0011】本発明の負極材は、ヘリウムにより測定した真密度: ρ が、通常2.24g/ml~2.26g/ml程度であり、好ましくは2.25~2.26g/ml程度である。 ρ が小さすぎる場合には、黒鉛結晶子間がリウムが拡散できない状態となる割合が多くなり過ぎるので、放電容量が低下するおそれがある。

【0012】本発明の負極材は、n-ブタノールにより測定した浸液比重:Dが、2.15~2.24程度であり、好ましくは2.18~2.22程度である。Dが大きすぎる場合には、黒鉛結晶子間に存在する隙間の割合が少なくなるので、充放電時に生じる黒鉛結晶子の体積変動を吸収しきれな

くなり、リチウムイオンの拡散経路が狭められてしまい、レート特性が低くなるおそれがある。反対に、D小さすぎる場合には、必要量以上に隙間が存在することになり、単位体積当たりのリチウム吸収量が低下し、放電容量が低下してしまうおそれがある。

【0013】本発明の負極材のアスペクト比(粒子の短径に対する長径の比)は、通常1~3程度であり、好ましくは1~2程度であり、より好ましくは1~1.5程度である。アスペクト比が大き過ぎるということは、粒子形状

10 が球状から扁平状になることを意味している。扁平状になると、負極調製時に行うプレスにより粒子が配向し、電解液の浸透性が低下するので、リチウムイオンが電解液を介して移動すべき経路が断たれることになり、レート特性が急激に低下するおそれがある。

【0014】本発明の負極材料の製造方法は、限定的ではなく、例えば、出発原料を酸化処理、炭化処理および黒鉛化処理に供する方法などにより製造することができる。以下、各処理について説明する。

【0015】先ず、出発原料を酸化処理に供する。出発原料として、例えば、ピッチおよび黒鉛を含む混合物;ピッチ、黒鉛およびコークスを含む混合物などを例示することができる。

【0016】出発原料におけるピッチの含有量は、特に制限されないが、出発原料100重量部に対して、通常10~30重量部程度であり、好ましくは15~25重量部程度である。ピッチが少なすぎる場合には、負極材のアスペクト比が大きくなりすぎるおそれがある。多すぎる場合には、負極材の結晶性が低下し容量が減少するおそれがある。

【0017】出発原料における黒鉛の含有量は、特に制限されないが、ピッチを除く出発原料100重量部に対して、通常20~100重量部程度、好ましくは25~100重量部程度である。黒鉛が少なすぎる場合には、負極内の電子伝導性が低下するおそれがある。多すぎる場合には、負極内のイオン伝導性が低下するおそれがある。

【0018】出発原料におけるコークスの含有量は、特に制限されないが、ピッチを除く出発原料100重量部に対して、通常0~80重量部程度、好ましくは0~75重量部程度である。コークスが多すぎる場合には、負極材のアスペクト比が大きくなりすぎるおそれがある。

【0019】出発原料は、必要に応じて粉碎してもよい。出発原料の平均粒径は、特に制限されないが、通常10~30 μm 程度、好ましくは15~20 μm 程度である。平均粒径が大きすぎる場合には、負極材料を含む層を作成したときにその厚みが厚くなりすぎ、電極の厚みを所定の範囲内とすることが困難となるおそれがある。平均粒径が小さすぎる場合には、粉碎に要する時間に見合う効果が得られない場合がある。

【0020】酸化処理(不融化処理)は、空気などの酸化雰囲気中において行う。酸化処理の処理温度は、出発原

料を燃焼させることなく酸化できる限り特に制限されないが、通常150～350℃程度、好ましくは200～300℃程度である。上記範囲とすることにより、より確実に出発原料を酸化することができる。

【0021】昇温速度は、出発原料を燃焼させることなく酸化できる限り特に制限されないが、通常0.5～2℃/分程度、好ましくは0.5～1℃/分程度である。

【0022】処理時間は、出発原料を燃焼させることなく酸化できる限り特に制限されないが、通常1～3時間程度、好ましくは1.5～2.5時間程度である。上記範囲とすることによって、より確実に出発原料を酸化することができる。処理時間が長すぎる場合には、コストに見合う効果を得られないおそれがある。

【0023】次に、炭化処理に処する。炭化処理は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下において加熱処理を行う。昇温速度は、炭化できる限り特に制限されないが、通常20℃/分以下程度、好ましくは5～10℃/分程度である。昇温速度が速すぎる場合には、急激に低沸点成分が揮発するおそれがある。

【0024】処理温度は、炭化できる限り特に制限されないが、通常1000～1100℃程度、好ましくは1000～1050℃程度である。上記範囲とすることにより、より確実に炭化することができる。処理温度が高すぎる場合には、高価な材質を用いた炭化炉が必要となり、費用に応じた効果が得られないおそれがある。

【0025】処理温度を保持する時間は、炭化できる限り特に制限されないが、通常1時間以上程度、好ましくは1～2時間程度である。上記範囲とすることにより、より確実に炭化することができる。

【0026】次に、黒鉛化処理に供する。黒鉛化処理は、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下において行う。黒鉛化処理における昇温速度は、黒鉛化できる限り特に制限されないが、通常5℃/分以下程度、好ましくは2～3℃/分程度である。昇温速度が速すぎる場合には、急激にガスが発生するおそれがある。

【0027】処理温度は、黒鉛化できる限り特に制限されないが、通常2600℃以上程度であり、好ましくは2800℃以上程度であり、より好ましくは2800～3000℃程度である。処理温度が低すぎる場合には、得られる負極材の結晶性が低下し、容量が減少するおそれがある。

【0028】保持時間は、黒鉛化できる限り特に制限されないが、約10分以下、好ましくは1～5分程度である。保持時間が長すぎる場合には、コストに見合う効果を得られないおそれがある。

【0029】得られた負極材は、必要に応じて解碎してもよい。解碎は、負極材の平均粒径が通常10～30μm程度、好ましくは15～20μm程度となるまで行えばよい。粒径が小さすぎる場合には、処理時間が長くなり、コストに見合う効果が得られないおそれがある。粒径が大きすぎる場合には、負極材料を含む層を作成した時にその

厚みが厚くなりすぎ、電極の厚みを所定の範囲内とすることが困難となるおそれがある。

【0030】本発明では、リチウム二次電池用負極材に適した黒鉛系負極材をより確実に得るために、このようにして得られた負極材において、(a) X線回折法により測定した(002)面の面間隔: d_{002} が0.34nm以下、(b) a軸方向の結晶子サイズ: Laが100nm以上、(c) ヘリウムにより測定した真密度: ρ が2.24g/ml～2.26g/ml、(d) n-ブタノールにより測定した浸液比重: Dが2.15～2.24、10 および(e) アスペクト比(粒子の短径に対する長径の比)が1～3である負極材を選出する工程を有することが好ましい。

【0031】また、本発明には、リチウム二次電池用黒鉛系負極材を選出する方法であって、(a) X線回折法により測定した(002)面の面間隔: d_{002} が0.34nm以下、(b) a軸方向の結晶子サイズ: Laが100nm以上、(c) ヘリウムにより測定した真密度: ρ が2.24g/ml～2.26g/ml、(d) n-ブタノールにより測定した浸液比重: Dが2.15～2.24、および(e) アスペクト比(粒子の短径に対する長径の比)が1～3である炭素材料をリチウム二次電池用黒鉛系負極材として選出することを特徴とする方法も含まれる。この選出方法は、上記のような製造方法以外の方法により製造された黒鉛系材料を含む、あらゆる黒鉛系材料に適用できる。上記(a)～(e)の条件を全て満たす炭素材料は、リチウム二次電池用負極材として優れた効果を発揮する。

【0032】本発明の黒鉛系負極材は、常法により、リチウム二次電池用負極の構成材料として使用することができる。負極の製造方法として、例えば、本発明の負極材、有機溶媒、バインダーなどを含むペーストをドクターブレードなどを用いて負極集電体に塗布する方法などを例示することができる。負極の形状は、特に制限されず、任意の形状とすることができます。負極とする際には、必要に応じて端子などと組み合わせてもよい。

【0033】負極集電体は、特に制限されず、公知のを使用することができ、例えば、銅などを例示することができる。

【0034】ペーストに用いる有機溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン(N-methylpyrrolidone: NMP)などを例示することができる。有機溶媒の混合量は、ペースト状となる限り特に制限されないが、負極材100重量部に対して、通常30～150重量部程度、好ましくは50～100重量部程度である。

【0035】ペーストに用いるバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(polyvinylidene fluoride: PVDF)、ポリテトラフルオロエチレンなどを例示することができる。バインダーの混合量(分散液の場合には、固形分の量)は、特に限定されない。その下限値は、黒鉛系負極材100重量部に対して、通常3重量部以上程度、好ましくは5重量部以上程度である。バインダー

の混合量の上限は、黒鉛系負極材100重量部に対して、通常20重量部以下程度、好ましくは10重量部以下程度である。

【0036】ペーストの調製方法は、特に制限されず、例えば、バインダーを有機溶媒に分散させた分散液と負極材とを混合する方法などを例示することができる。

【0037】本発明の負極材料と導電材である炭素質材料とを併用して、負極を製造してもよい。負極材料と炭素質材料の混合比は、特に制限されないが、本発明の負極材料と炭素質材料の総量に対して、通常1～10重量%程度、好ましくは1～5重量%程度である。炭素質材料を併用することにより、電極としての導電性を向上させることができる。また、更に放電容量とサイクル特性を向上させることができる。この様な炭素質材料として、例えば、カーボンブラック(例えはアセチレンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック)などを例示することができる。炭素質材料は、単独で使用しても良く、または2種以上を併用しても良い。炭素質材料は、例えば、本発明の負極材と溶媒とを含むペーストに混合し、このペーストを銅などの負極集電体に塗布する方法などにより、用いることができる。

【0038】本発明の負極材と有機溶媒とを含み、必要に応じてバインダー、炭素質材料などを含むペーストの負極集電体への目付量は、特に制限されないが、通常5～15mg/cm²程度、好ましくは7～13mg/cm²程度である。

【0039】本発明の負極材料を含むリチウム二次電池用負極を用いることにより、充放電容量が大きく、初期効率が高いリチウム二次電池を製造することができる。具体的には、上記の方法などで得られる本発明の負極、正極、電解液、セバレーターなどを用いて、常法によりリチウム二次電池を製造することができる。

【0040】正極は、特に制限されず、公知のものを使用することができる。正極は、例えば、正極集電体、正極活性物質、導電剤などを含んでいる。正極集電体として、例えば、アルミニウムなどを例示することができる。正極活性物質として、例えば、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄などを例示することができる。導電剤として、例えば、アセチレンブラックなどを例示することができる。

【0041】電解液は、特に制限されず、公知のものを用いることができる。例えば、電解液として、有機溶媒に電解質を溶解させた溶液を用いることにより、非水系リチウム二次電池を製造することができる。電解質としては、例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCl、LiIなどの溶媒和しにくいアニオンを生成するリチウム塩を例示することができる。有機溶媒として、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート(ethylene carbonate: EC)、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate: DMC)、マーブルラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラ

ン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジエチレングリコール、ジメチルエーテルなどの非プロトン性溶媒を例示することができる。有機溶媒は、単独で用いてもよく、又は2種類以上の混合溶媒として用いてもよい。

【0042】セバレーターは、特に制限されず、公知のものを用いることができる。セバレータとしては、例えば、多孔質ポリプロピレン製不織布、多孔質ポリエチレン製不織布などのポリオレフィン系の多孔質膜などを例示することができる。

【0043】リチウム二次電池は、本発明の負極材を含む負極、正極および電解液の他に、例えば、通常当該分野において使用されるガスケット、封口板、ケースなどをさらに備えていてもよい。

【0044】リチウム二次電池の製造方法は、常法を用いることができる。電池の形状は、円筒型、角型、ボタン型など任意の形態とすることができる。

【0045】

【発明の効果】本発明の負極材は、リチウムイオンが拡散し易いので、レート特性に優れている。

【0046】本発明の負極材料は、リチウム二次電池用黒鉛系負極材として充分なリチウムイオンの移動速度を有する。従って、本発明によれば、レート特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

【0047】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明をより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。

【0048】d₀₀₂は、X線広角回折法から得られるパラメータである(002)面の面間隔を示す。Laの結晶子サイズは、日本学術振興会第117委員会により定められた方法(稻垣道夫、炭素、1963 [36]、25)により測定した値を示す。ヘリウムにより測定した真密度: ρ については、ユアサアイオニクス製のベンタピクノメータにより測定した値を示す。n-ブタノールにより測定した浸液比重: Dについては、日本工業規格のJIS R 7212に基づく方法で得た値を示す。アスペクト比は、粒子の長軸方向及び短軸方向の長さをそれぞれA、BとしたときにA/Bで表される。本発明におけるアスペクト比は、走査型電子顕微鏡で任意の位置で黒鉛粒子を拡大したときのA/Bを測定し、有効数字1桁で最小値～最大値という表現で示す。平均粒径は、レーザーによる乾式法により測定した。実施例では、JEOL製HELOS SYSTEMを用いて測定した。

【0049】実施例1

人造黒鉛(Timcal AG製SFG-44)20重量部、コークス60重量部およびピッチ20重量部を混合した。これを平均粒径15～20μmになるように粉碎した。その後、空气中300℃で2時間酸化処理を行った。その後、通常の熱処理炉

において、窒素気流中、昇温速度10°C/分で1000°Cまで昇温し、その温度で1時間保持した。その後、黒鉛化炉において、アルゴン中で昇温速度3°C/分で2800°Cまで昇温し、その温度で10分間保持することにより、黒鉛化処理を行った。その後、平均粒径15~20μmとなるように解碎して、負極材を得た。得られた負極材の特性を表1に示す。

【0050】上記負極材を用いて、負極を製造した。先ず、上記負極材30gとバインダー(PVDF)のNMP分散液とを混合し、充分に攪拌しペースト状にした。PVDFは、負極材に対して8重量%となる量を使用した。得られたペーストを銅箔上に10mg/cm²の目付量で塗布し、乾燥することにより負極を製造した。

【0051】得られた負極を用いて単極評価用セルを組立てて充放電試験を行った。上記負極、負極の対極として金属リチウム、電解液として1mol/lのLiPF₆-EC/DMC(体積比1:1)を使用し、セバレータとしてポリクロロビレンを使用し、2極式密閉セルを製造した。得られた二次電池を所定の定電流において、電圧範囲0~1.5Vで充放電させた。3サイクルまでは、0.2Cで充放電を行い、3サイクル目の放電容量を0.2C容量とした。次に、4サイクル目を0.2Cで充電した後、2Cで放電させ、その時*

	d _{avg} (nm)	L _a (nm)	ρ (g/ml)	D	アスペクト 比	0.2C 容量 (Ah/kg)	2C 容量 (Ah/kg)	2C 容量 /0.2C 容量 (%)
実施例 1	0.336	>100	2.25	2.20	2~3	355	321	90.4
比較例 1	0.338	58	2.23	2.15	2~3	295	213	72.3
比較例 2	0.336	>100	2.26	2.24	4~6	353	240	68.0
比較例 3	0.336	>100	2.24	2.09	2~3	319	289	90.5

【0054】表1に示す結果から、本発明による負極材

*の放電容量を2C容量とした。

【0052】結果を表1に示す。表1には、後述する比較例1~3で得られた結果を併せて示す。

(比較例1) 2500°Cで黒鉛化処理した以外は、実施例1と同様にして負極材料を調製した。実施例1と同様に、得られた負極材料を用いて負極を製造し、前記負極を用いて単極評価用セルを組み立てて電極評価試験を実施した。

(比較例2) 酸化処理を施さない以外は、実施例1と同様にして負極材料を調製した。実施例1と同様にして、得られた負極材料を用いて負極を製造し、前記負極を用いて単極評価用セルを組み立てて、電極評価試験を実施した。

(比較例3) 出発原料として、人造黒鉛(Timcal AG製FG-44)20重量部、コークス30重量部およびピッチ50重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして負極材料を調製した。実施例1と同様にして、得られた負極材料を用いて負極を製造し、前記負極を用いて単極評価用セルを組み立てて、電極評価試験を実施した。

20 【0053】

【表1】

料は、レート特性に優れていることが明らかである。

フロントページの続き

(72) 発明者 森田 輝行

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 4G046 EA00 EA01 EA02 EB01 EC05

EC06

5H029 AJ02 AK03 AL07 AM03 AM04

AM05 AM07 CJ02 CJ08 CJ22

DJ16 DJ17 HJ05 HJ08 HJ13

5H050 AA02 BA17 CA08 CA09 CB08

FA17 FA19 GA02 GA10 HA05

HA08 HA13